

BEST AVAILABLE COPY

96/10



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08K 5/5313, 5/34, C08L 67/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/39053 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Oktober 1997 (23.10.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01664 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. April 1997 (02.04.97) (30) Prioritätsdaten: 196 14 424.8 12. April 1996 (12.04.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CLARI- ANT GMBH [DE/DE]; Brüningsstrasse 50, D-65929 Frank- furt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JENEWEIN, Elke [DE/DE]; Maienstrasse 15, D-86368 Gersthofen (DE). KLEINER, Hans-Jerg [DE/DE]; Altkönigstrasse 11a, D-61476 Kron- berg (DE). WANZKE, Wolfgang [DE/DE]; Mendelstrasse 11a, D-86405 Meitingen (DE). BUDZINSKY, Winfried [DE/DE]; Robert-Stolz-Strasse 44, D-65812 Bad Soden (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, KR, NO, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	
<p>(54) Title: SYNERGISTIC FLAME PROTECTION AGENT COMBINATION FOR THERMOPLASTIC POLYMERS (54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE FLAMMSCHUTZMITTEL-KOMBINATION FÜR THERMOPLASTISCHE POLYMERE (57) Abstract The present invention relates to a synergistic flame protection agent combination for thermoplastic polymers, preferably technical plastics, especially for polyesters, containing as component A a phosphinic acid salt of the formulae (I) defined in the description and/or diphosphinic acid salt of the formula (II) and/or their polymers and as component B a nitrogen compound of the formulae (III) to (VIII) defined in the description or a mixture of the compounds corresponding to said formulae. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, bevorzugt technische Kunststoffe, insbesondere für Polyester, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der in der Beschreibung definierten Formeln (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält, und die als Komponente B eine Stickstoffverbindung der in der Beschreibung definierten Formel (III) bis (VIII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere

Die Erfindung betrifft eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination, die Calcium-, Aluminium- oder Zinkphosphinate und bestimmte synergistisch wirkende stickstoffhaltige Verbindungen enthält.

Polymere werden häufig dadurch flammwidrig ausgerüstet, daß man diesen phosphorhaltige oder halogenhaltige Verbindungen oder Gemische davon zusetzt. Auch Gemische von phosphor- und stickstoffhaltigen Verbindungen werden oft als Flammhemmer verwendet.

Alkalisalze von Phosphinsäuren sind bereits als flammhemmende Zusätze für Polyester vorgeschlagen (DE-A-2 252 258). Sie müssen in Mengen bis zu 30 Gew.-% eingebracht werden und haben zum Teil einen ungünstigen korrosionsfördernden Einfluß auf die Verarbeitungsmaschinen.

Weiterhin sind die Salze von Phosphinsäuren mit einem Alkalimetall oder einem Metall aus der zweiten oder dritten Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems zur Herstellung flammwidriger Polyamid-Formmassen eingesetzt worden, insbesondere die Zinksalze (DE-A-2 447 727).

Calcium- und Aluminiumphosphinate haben sich in Polyestern als besonders wirksam erwiesen (EP-A-699 708). Allerdings ist die Herstellung dieser Phosphinate im technischen Maßstab relativ aufwendig und teuer, was die Einsatzmöglichkeiten der Produkte als Flammhemmer für Kunststoffe sehr stark limitiert.

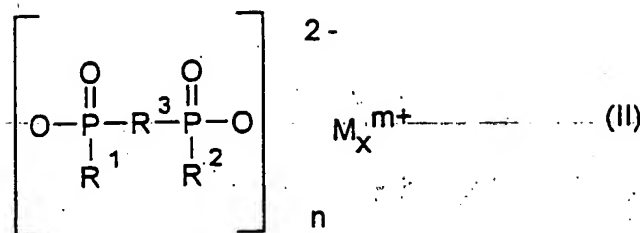
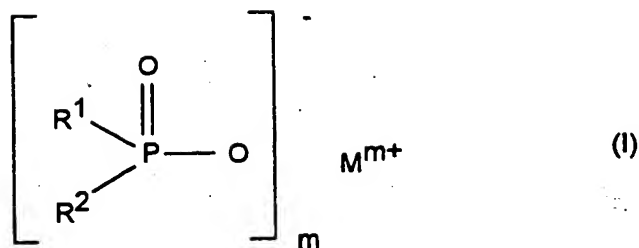
Auch Kombinationen der genannten Phosphinsäuresalze mit den Stickstoffbasen Melamin, Dicyandiamid und Guanidin sind als Flammhemmer für verschiedene Kunststoffe vorgeschlagen worden (EP-A-6 568). Dabei wurden Mischungen mit bestimmten molaren Mengenverhältnissen von Phosphor und Stickstoff als besonders wirksame Flammhemmer gefunden.

Die genannten Stickstoffverbindungen wirken sich jedoch sehr nachteilig auf das Eigenschaftsbild der Kunststoffe aus oder sind in bestimmten Kunststoffen (z. B. Polyester und Polyamid) schlecht oder gar nicht verarbeitbar. Nachteilig sind z. B. mangelnde Temperaturstabilität, zu hohe Flüchtigkeit, starke Basizität und mangelnde Verträglichkeit mit dem Kunststoff.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bestimmte Stickstoffverbindungen mit höherer Temperaturstabilität und geringerer Flüchtigkeit, trotz z. T. niedrigeren Stickstoffgehalts als bei den in EP-A-6 568 genannten, in Kombination mit Calcium-, Aluminium- und Zinkphosphinaten eine besonders gute FlammSchutzwirkung zeigen und sich mit thermoplastischen Kunststoffen gut verarbeiten lassen. Die Mischungen dieser Stickstoffverbindungen mit den Ca-, Al- und Zn-phosphinaten ergeben durch synergistische Wirkung eine deutlich preiswertere FlammSchutzausrüstung für thermoplastische Polymere, insbesondere für Polyester, als die Phosphinate allein.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine synergistische FlammSchutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, insbesondere für Polyester, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,

3



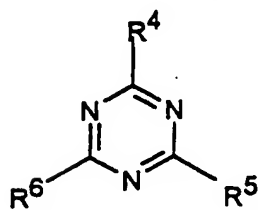
worin

- R^1, R^2 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, linear oder verzweigt, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl; Phenyl;
- R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, z.B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen;
- $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, z.B. Phenylen, Naphthylen; -Alkylarylen, z.B. Methylphenylen, Ethylphenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen, tert.-Butylnaphthylen; -Arylalkylen, z.B. Phenylmethylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen, Phenyl-butylen;
- M Calcium-, Aluminium-, Zink-, vorzugsweise Aluminium-Ionen;
- m 2 oder 3;
- n 1 oder 3;
- x 1 oder 2

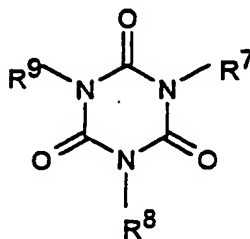
bedeuten,

und die als Komponente B eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VIII)

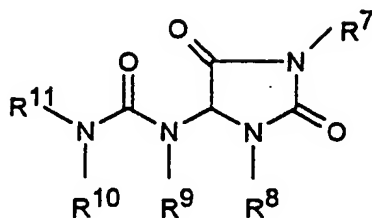
oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält,



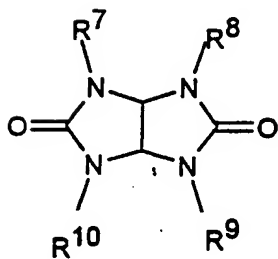
(III)



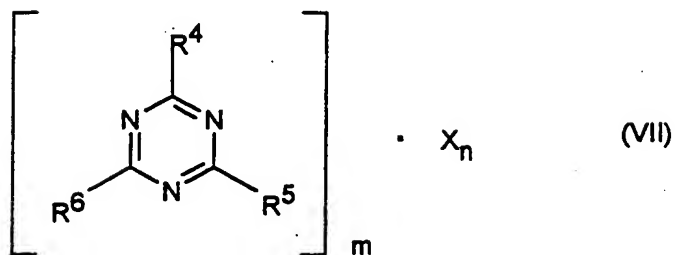
(IV)



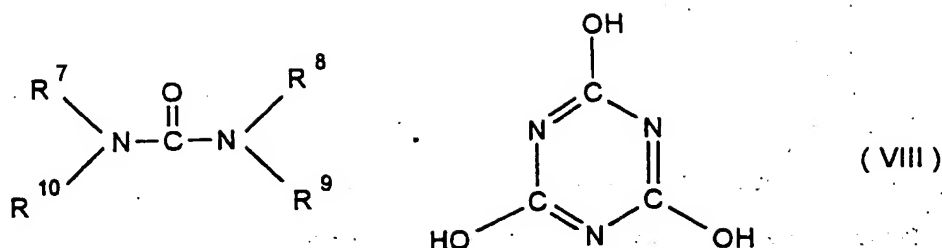
(V)



(VI)



(VII)



worin R^4 , R^5 und R^6 folgende Bedeutung haben können: Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C_6 - C_{12} -Aryl sowie $-\text{O}-\text{R}^4$ und $-\text{N}(\text{R}^4)\text{R}^5$ (ausgenommen Melamin, R^4 bis $\text{R}^6 = \text{H}$) bzw. N-alicyclisch oder N-aromatisch. N-alicyclisch bezeichnet in diesem Fall ringförmige N-Verbindungen wie Pyrrolidin, Piperidin, Imidazolidin, Piperazin usw., N-aromatisch bezeichnet heteroaromatische Ringverbindungen wie Pyrrol, Pyridin, Imidazol, Pyrazin usw..

R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} kennzeichnen die gleichen Gruppen wie R^4 bis R^6 , mit Ausnahme der Substituenten $-\text{N}(\text{R}^4)\text{R}^5$, N-alicyclisch und N-aromatisch.

Im folgenden bezeichnet der Begriff "Phosphinsäuresalz" Salze der Phosphin- und Diphosphinsäuren und deren Polymere.

Die Phosphinsäuresalze, die in wäßrigem Medium hergestellt werden, sind im wesentlichen monomere Verbindungen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise:

Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure, Methan-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-

(dimethylphosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure.

Die Salze der Phosphinsäuren gemäß der Erfindung können nach bekannten Methoden hergestellt werden, die in der EP-A-699 708 näher beschrieben sind. Die Phosphinsäuren werden dabei in wäßriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt.

Polymere im Sinne der Erfindung sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutylen, Polybuten-1, Polyisopropren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann); z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE).
2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).
3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere usw. Ferner Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-

Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.

4. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).

5. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Mischungen von höher-Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

6. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

7. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und

chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

8. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylate schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

9. Copolymere der unter 8) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

10. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

11. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

12. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

13. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder

Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomen, oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

14. Polyhamstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

15. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

16. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

17. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

18. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere.

Die Menge des den Polymeren zuzusetzenden Phosphinsäuresalzes der allgemeinen Formel I oder des Diphosphinsäuresalzes der Formel II kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30

Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art der Komponente B und vom Typ des eingesetzten Phosphinsäuresalzes selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung können je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Phosphinsäuresalze z.B. zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Falls erwünscht können auch Gemische verschiedener Phosphinsäuresalze eingesetzt werden.

Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflussen sie den Herstellprozess der Kunststoff-Formmasse. Die Phosphinsäuresalze sind unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für Polymere nicht flüchtig.

Als Komponente B enthält die synergistische Flammenschutzmittel-Kombination eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VIII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen. Formel (VII) kennzeichnet Addukte der Triazinverbindungen (III) (einschließlich Melamin) mit geeigneten Säuren, wobei m und n jeweils 1 oder 2 sein können.

Beispiele für solche Verbindungen sind Melamincyanurat, Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melamindiborat usw.

Ebenfalls als Komponente B eingesetzt werden können oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, wie sie in der EP-A-584 567 beschrieben sind.

Bevorzugte Stickstoffverbindungen im Sinne der Erfindung sind Benzoguanamin (Formel III, $R^4 = \text{Phenyl}$, $R^5 = R^6 = -\text{NH}_2$), Tris(hydroxyethyl)isocyanurat

(Formel IV, $R^7 = R^8 = R^9 = -CH_2-CH_2-OH$), Allantoin (Formel V, $R^7 = R^8 = R^9 = R^{10} = R^{11} = H$), Glycoluril (Formel VI, $R^7 = R^8 = R^9 = R^{10} = H$) sowie Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat und Melaminpyrophosphat (alle Typ Formel VII) und Harnstoffcyanurat (Typ Formel VIII).

Die als Komponente B eingesetzten Stickstoffverbindungen werden, z. T. industriell, nach bekannten Verfahren hergestellt.

Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden Stickstoffverbindung (Komponente B) kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das fertige Polymercompound.

Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art des eingesetzten Phosphinats (Komponente A) sowie vom Typ der Stickstoffverbindung selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

Bevorzugte thermoplastische Polymere sind technische Kunststoffe wie z.B. Polystyrol-HI (mit erhöhter Schlagzähigkeit, s. Polymere unter Pkt. 5), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends bzw. Polyblends wie ABS oder PC/ABS.

Besonders bevorzugte Polymere für die Verwendung der erfindungsgemäßen synergistischen Flammenschutzmittel-Kombination sind Polyester. Dies sind Polymere, die sich wiederholende, über eine Estergruppe verbundene Einheiten in der Polymerkette enthalten. Besonders geeignete Polyester sind beispielsweise in "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, ed. Barbara Elvers, Vol. 21 A, Kapitel 'Polyesters' (S. 227-251), VCH, Weinheim-Basel-Cambridge-New York 1992" beschrieben, worauf ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die flammhemmenden Komponenten A und B können in Kunststoff-Formmassen eingearbeitet werden, indem z. B. alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Compoundieraggregat (z. B. einem Doppelschneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten A und B können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden.

Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Zusätze A und B einem fertigen Polymergranulat beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgußmaschine zu Formteilen zu verarbeiten.

Bei Polyestern beispielsweise können die flammhemmenden Zusätze A und B auch bereits während der Polykondensation in die Polyestermaße gegeben werden.

Den Formmassen können neben den flammhemmenden Komponenten A und B auch Füll- und Verstärkungstoffe wie Glasfasern, Glaskugeln oder Mineralien wie Kreide zugesetzt werden. Zusätzlich können die Formmassen noch andere Zusätze wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten. Beispiele für die verwendbaren Zusätze sind in der EP-A-584 567 angegeben.

Die flammwidrigen Kunststoffmassen, insbesondere die Polyesterformmassen, eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen Fäden und Fasern, z. B. durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen.

Beispiele

1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polymere (Granulat):

Polybutylenterephthalat (PBT-GV): Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Hoechst Celanese, USA) enthält 30 % Glasfasern.

(PBT): Celanex 2500 (Fa. Hoechst Celanese, USA)
enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe.

Polyethylenterephthalat (PET-GV): Impet 2600 GV1/30 (Fa. Hoechst AG, D)
enthält 30 % Glasfasern.

(PET): Polyclear T 86 (Fa. Trevira GmbH, D)
enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe.

Polyamid 6 (PA 6): Durethan B29 (Fa. Bayer AG, D)
enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe

ABS-Polymer: Novodur P2X (Fa. Bayer AG, D)
enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe.

Polypropylen (PP): Hostalen PPU 1080 (Fa. Hoechst AG, D)

Flammschutzmittelkomponenten (pulverförmig)

Aluminiumsalz der Dimethylphosphinsäure, im folgenden als DMPAL bezeichnet

Aluminiumsalz der Methylethylphosphinsäure, im folgenden als MEPAL bezeichnet

Aluminiumsalz der Methylpropylphosphinsäure, im folgenden als MPPAL bezeichnet

Stickstoffhaltige Synergisten (pulverförmig):

Allantoin (Soc. Francaise Hoechst, F)

Benzoguanamin (Fa. SKW, D)

Glycoluril (Soc. Francaise Hoechst, F)

Harnstoffcyanurat (Chemie Linz, A)

Melamincyanurat (Fa. DSM, NL)

Melaminphosphat (Fa. DSM, NL)

TPS-THEIC = oligomerer Terephthalsäureester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats
(nach EP-OS 584 562)

Antioxidantien:

AO 1: Hostanox O 10 (Fa. Hoechst AG, D)

AO 2: Hostanox PAR 24 (Fa. Hoechst AG, D)

Gleitmittel:

GL: Hoechst-Wachs E (Fa. Hoechst AG, D)

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Polymerformmassen

Die Flammenschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260 °C eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Toshiba IS 100 EN) bei Massetemperaturen von 240 bis 270 °C zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Die Brennbarkeit der Prüfkörper wurde durch Bestimmung des Sauerstoffindex (LOI nach ASTM D 2863-77) beurteilt.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele, in denen Phosphinsäuresalze als alleinige Flammenschutzmittelkomponenten in PBT, PET sowie in PA 6 und ABS eingesetzt wurden.

Die Ergebnisse der Beispiele, in denen Phosphinsäuresalze in Kombination mit erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen Verbindungen ausgeprüft wurden, sind in den

Tabellen 2 bis 8 aufgelistet. Alle Mengenangaben sind als Gew.-% aufgeführt und beziehen sich auf das fertige Polymercompound einschließlich FlammSchutzausrüstung.

Tabelle 1:

Vergleichsbeispiele. Aluminiumsalze von Phosphinsäuren als alleinige FlammSchutzmittelkomponente in PBT, PET, PA 6 und ABS.

Polymer	MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	GL [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
PBT- GV	15			0,15	0,2		V1	48,5
PBT- GV	20			0,15	0,2		V0 ^{*)}	49,5
PBT- GV		20					V0	46,0
PBT- GV			20	0,15	0,2		V0	50,0
PBT	10						V2	
PBT	15						V0	
PET- GV	5			0,15	0,2		V2	30,0
PET- GV	10			0,15	0,2		V0	36,5
PET	5			0,15	0,2		V2	28,0
PET	10			0,15	0,2		V0	41,5
PA 6	15					0,5	V0	31,0
ABS	30						n.k. ^{**)}	52,5
PP	30						n.k. ^{**)}	

^{*)} Klasse auch bei Prüfkörpern mit einer Dicke von 0,8 mm erreicht.

^{**) n.k.} = nicht klassifizierbar

Tabelle 2:

Beispiele. Aluminiumsalze der Phosphinsäuren in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in PBT-GV.

MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
15			Allantoin	10	0,15	0,2	V0	41,0
10			Benzoguanamin	5	0,15	0,2	V0	41,0
15			Benzoguanamin	10	0,15	0,2	V0 ^{*)}	
10			Glycoluril	10	0,15	0,2	V0	41,5
10			Harnstoffcyanurat	5	0,15	0,2	V0	44,0
8			Melamincyanurat	6	0,15	0,2	V1	48,0
10			Melamincyanurat	10	0,15	0,2	V0 ^{*)}	49,5
15			Melamincyanurat	10	0,15	0,2	V0 ^{*)}	50,0
	10		Melamincyanurat	10			V0	44,0
		10	Melamincyanurat	10	0,15	0,2	V0	48,5
10			Melaminphosphat	5	0,15	0,2	V0	33,5
10			Melaminphosphat	10	0,15	0,2	V0	28,0
5			TPS-THEIC	15	0,15	0,2	V1 ^{*)}	31,5
10			TPS-THEIC	10	0,15	0,2	V1	41,0
15			TPS-THEIC	10	0,15	0,2	V0 ^{*)}	48,5

*) Klasse auch bei Prüfkörpern mit einer Dicke von 0,8 mm erreicht.

Tabelle 3:

Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in PBT.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
8	Glycoluril	7	0,15	0,2	V0 ^{*)}	33,5
5	Melamincyanurat	5	0,15	0,2	V2	25,0
8	Melamincyanurat	7	0,15	0,2	V0	34,0
8	TPS-THEIC	7	0,15	0,2	V0	36,5

*) Klasse auch bei Prüfkörpern mit einer Dicke von 0,8 mm erreicht.

Tabelle 4:

Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in PET-GV.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
6	Benzoguanamin	4	0,15	0,2	V2	34,0
6	Glycoluril	4	0,15	0,2	V2	29,0
6	Melamincyanurat	4	0,15	0,2	V0	32,5
6	Melaminphosphat	4	0,15	0,2	V2	35,5

Tabelle 5:

Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in PET.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
6	Benzoguanamin	4	0,15	0,2	V2	27,5
6	Glycoluril	4	0,15	0,2	V2	26,5
6	Melamincyanurat	4	0,15	0,2	V2	27,0

Tabelle 6:

Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in PA 6.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)
8	Benzoguanamin	8	V2
8	Melamincyanurat	8	V0
8	Melaminphosphat	8	V0

Tabelle 7:

Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in ABS.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)	LOI [%]
15	Benzoguanamin	15	V2	33,5
15	Glycoluril	15	V2	37,0
15	Harnstoffcyanurat	15	V2	39,0
15	Melamincyanurat	15	V1	36,5

Tabelle 8:

Beispiele. MEPAL in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in PP.

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	Klasse nach UL 94 (1,5 mm)
20	Benzoguanamin	10	V2
20	Glycoluril	10	V2
20	Melamincyanurat	10	V2

Aus den Beispielen geht hervor, daß stickstoffhaltige Verbindungen in der erfindungsgemäßen Kombination mit Alkalisalzen der Phosphinsäuren eine sehr gute flammhemmende Wirkung zeigen. Die Menge an Phosphinsäuresalzen bezogen auf das fertige Polymercompound, die nötig ist, um eine V0- oder V1- oder V2-Einstufung zu erreichen, kann in der synergistischen Kombination deutlich verringert werden.

Patentansprüche

1. Synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, insbesondere für Polyester, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der in der Beschreibung definierten Formeln (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere, worin

R^1, R^2	C_1-C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, linear oder verzweigt;
R^3	C_1-C_{10} -Alkylen, linear oder verzweigt; C_6-C_{10} -Arylen, -Alkylarylen, -Arylalkylen;
M	Calcium-, Aluminium-, Zink-, vorzugsweise Aluminium-Ionen;
m	2 oder 3;
n	1 oder 3;
x	1 oder 2

 bedeuten,
 und als Komponente B eine Stickstoffverbindung der in der Beschreibung definierten Formeln (III) bis (VIII) oder ein Gemisch hiervon, worin

R^4 bis R^6	Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_5-C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1-C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2-C_8 -Alkenyl, C_1-C_8 -Alkoxy, -Acyloxy, C_6-C_{12} -Aryl sowie -O- R^4 und -N(R^4) R^5 oder N-alicyclisch oder N-aromatisch bedeuten, mit der Maßgabe, daß R^4 bis R^6 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,
R^7 bis R^{11}	die gleichen Gruppen kennzeichnen wie R^4 bis R^6 , mit Ausnahme der Substituenten -N(R^4) R^5 , N-alicyclisch und N-aromatisch.
2. Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycoluril, Melamincyanurat,

Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat und Harnstoffcyanurat handelt.

3. Verwendung einer Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1 oder 2 zur flammfesten Ausrüstung von thermoplastischen Polymeren, bevorzugt von technischen Kunststoffen der Art Polystyrol-HI, Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polyblends vom Typ ABS oder PC/ABS, insbesondere von Polyestern.
4. Verwendung einer Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 1 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 20, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound, eingesetzt werden.
5. Thermoplastische Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1 oder 2.
6. Thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kunststoff um technische Kunststoffe der Art Polystyrol-HI, Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polyblends vom Typ ABS oder PC/ABS handelt.
7. Thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kunststoff um Polyester handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/01664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/5313 C08K5/34 C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 699 708 A (HOECHST) 6 March 1996 cited in the application see claims 1-3 ---	1,5,7
A	FR 2 422 698 A (PENNWALT) 9 November 1979 see claims 1,2,10 ---	1,3,5,7
A	US 3 594 347 A (LAZARUS ET AL.) 20 July 1971 see column 2, line 19 - line 42; claims 1,6,12,20 ---	1,5,7
A	DE 22 52 258 A (HOECHST) 9 May 1974 cited in the application see page 5, paragraph 4; claim 1; examples --- -/-	1,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 1997

Date of mailing of the international search report

- 4. 08. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/01664

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 006 568 A (HOECHST) 9 January 1980 cited in the application see claims 1-3	1,2,5
A	<p style="text-align: center;">---</p> PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 182 (C-1184), 29 March 1994 & JP 05 339417 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 21 December 1993, see abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 0494 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 94-031907 see abstract	1,7
A	<p style="text-align: center;">---</p> PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 420 (C-1093), 5 August 1993 & JP 05 086254 A (ASAHI CHEM CO LTD.), 6 April 1993, see abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 9318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 93-149347 see abstract <p style="text-align: center;">-----</p>	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/EP 97/01664

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 699708 A	06-03-96	DE 4430932 A JP 8073720 A	07-03-96 19-03-96
FR 2422698 A	09-11-79	US 4180495 A BE 875530 A DE 2915116 A GB 2021598 A JP 55007878 A NL 7900148 A US 4208321 A US 4208322 A	25-12-79 31-07-79 25-10-79 05-12-79 21-01-80 16-10-79 17-06-80 17-06-80
US 3594347 A	20-07-71	NONE	
DE 2252258 A	09-05-74	AT 336895 B AU 476909 B AU 6171973 A BE 806521 A CA 1021086 A CH 555869 A FR 2204659 A GB 1433210 A JP 49074736 A NL 7314432 A US 3900444 A ZA 7308245 A	25-05-77 07-10-76 24-04-75 25-04-74 15-11-77 15-11-74 24-05-74 22-04-76 18-07-74 29-04-74 19-08-75 25-09-74
EP 6568 A	09-01-80	DE 2827867 A JP 55005979 A	17-01-80 17-01-80

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01664

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/5313 C08K5/34 C08L67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Bezeichnet der Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 699 708 A (HOECHST) 6.März 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3	1,5,7
A	FR 2 422 698 A (PENNWALT) 9.November 1979 siehe Ansprüche 1,2,10	1,3,5,7
A	US 3 594 347 A (LAZARUS ET AL.) 20.Juli 1971 siehe Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 42; Ansprüche 1,6,12,20	1,5,7
A	DE 22 52 258 A (HOECHST) 9.Mai 1974 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Absatz 4; Anspruch 1; Beispiele	1,7
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T"** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "Z"** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 4. 08. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01664

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 006 568 A (HOECHST) 9.Januar 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3 ---	1,2,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 182 (C-1184), 29.März 1994 & JP 05 339417 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 21.Dezember 1993, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Section Ch, Week 0494 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 94-031907 siehe Zusammenfassung ---	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 420 (C-1093), 5.August 1993 & JP 05 086254 A (ASAHI CHEM CO LTD.), 6.April 1993, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Section Ch, Week 9318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 93-149347 siehe Zusammenfassung -----	1,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01664

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 699708 A	06-03-96	DE 4430932 A JP 8073720 A	07-03-96 19-03-96
FR 2422698 A	09-11-79	US 4180495 A BE 875530 A DE 2915116 A GB 2021598 A JP 55007878 A NL 7900148 A US 4208321 A US 4208322 A	25-12-79 31-07-79 25-10-79 05-12-79 21-01-80 16-10-79 17-06-80 17-06-80
US 3594347 A	20-07-71	KEINE	
DE 2252258 A	09-05-74	AT 336895 B AU 476909 B AU 6171973 A BE 806521 A CA 1021086 A CH 555869 A FR 2204659 A GB 1433210 A JP 49074736 A NL 7314432 A US 3900444 A ZA 7308245 A	25-05-77 07-10-76 24-04-75 25-04-74 15-11-77 15-11-74 24-05-74 22-04-76 18-07-74 29-04-74 19-08-75 25-09-74
EP 6568 A	09-01-80	DE 2827867 A JP 55005979 A	17-01-80 17-01-80

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.